

L20 ANSWER 112 OF 298 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN

AN 105:46766 CA

TI Ultrafine metal cobalt particle dispersion

IN Kohitsu, Masamichi; Kondo, Sei

PA Nissan Chemical Industries, Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

PI JP 61069906 A2 19860410 JP 1984-191942 19840913

PRAI JP 1984-191942 19840913

AB Co carbonyl compd. in an org. solvent is placed in a reaction vessel made of inert material(s), and is thermally decompd. The inert material(s) are preferably selected from polytetrafluoroethylene, polytrifluorochloroethylene, perfluoroalkyl vinyl ether-tetrafluoroethylene copolymer, hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, ethylene-trifluorochloroethylene copolymer, Al, stainless steel, and Cu. The ultrafine Co particles have high purity, and are useful as magnetic materials, superconductive materials, light and electromagnetic wave absorbing materials, photosensitive materials, semiconductors, powder metallurgy, and catalysts. Thus,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  58, and toluene 500 g were placed in a polytetrafluoroethylene reaction vessel, refluxed in a N atm. at  $110^\circ$  with stirring by polytetrafluoroethylene stirrer to evolve CO, and allowed to cool to give an ultrafine metal Co particle dispersion (av. particle size 1400 Å).

④ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)4月10日

B 22 F 9/30

751B-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 超微粒子金属コバルト分散体の製造法

④ 特 願 昭59-191942

④ 出 願 昭59(1984)9月13日

④ 発 明 者 小 橋 正 道 船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

④ 発 明 者 近 藤 生 船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

④ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子金属コバルト分散体の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 有機溶媒中のコバルトカルボニル化合物の熱分解反応による超微粒子金属コバルト分散体の製造法に於いて、不溶性な反応器材質を使用する事を特徴とする超微粒子金属コバルト分散体の製造法

2. 不溶性な反応器材質が四氯化エチレン樹脂、三氯化塩化エチレン樹脂、四氯化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、四氯化エチレン・六氯化プロピレン共重合樹脂、四氯化エチレン・エチレン共重合樹脂、三氯化塩化エチレン・エチレン共重合樹脂、アルミニウム、ステンレス、銅の1種又は2種以上から選ばれる事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 超微粒子金属コバルト分散体中の超微粒子金属コバルトの平均粒子径が100～500

Åである事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

4. 有機溶媒が低沸点動機炭化水素、低級アルキルベンゼン、蜜蝋又は無置換脂肪酸エステル及び芳香族エステル、低級脂肪酸及び芳香族ケトン、脂肪酸エステル及びグリセリンエステル並びにこれら化合物のハロゲン置換体の1種又は2種以上から選ばれる事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、有機溶媒中のコバルトカルボニル化合物の熱分解反応による超微粒子金属コバルト分散体の製造法に於いて、不溶性な反応器材質を使用する事を特徴とする超微粒子金属コバルト分散体の製造法に関するものである。

更に詳しくは、生成超微粒子金属コバルト分散体中に凝析析出金属コバルトを含まず、且つ超微粒子金属コバルト表面にコバルト酸化物層

及び有機高分子化合物の吸着層が存在しない高純度の超微粒子金属コバルト分散体の製造法に関するものである。

超微粒子金属コバルトは磁性材料、超電導材料、光及び電磁波の吸着体、光感応体、半導体材料、耐火冶金原料、触媒等多くの分野に利用価値が大きいものである。

#### (ロ) 従来の技術

有機溶媒中に於けるコバルトカルボニル化合物の熱分解反応により超微粒子金属コバルト分散体を得る方法は公知であり、例えば特公昭40-3415号公報が知られている。

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

然し、特公昭40-3415号公報の方法は、超微粒子金属コバルト分散体を得る為に一般に分子量4000以上の有機高分子化合物を添加している。

従って、得られる分散体の粘度が高く超微粒子金属コバルトに吸着した有機高分子化合物を除去する事が困難である。この為、有機高分子化合物

の存在を避ける用途には使用出来ない。

更に、有機高分子化合物を添加しない場合、本発明者等の知見によれば、脱溶媒、反応容器等の材質によっては、金属コバルトがこれらに吸着して析出する現象が起こる。この様な現象はガラス材質を使用した場合に著しく、超微粒子金属コバルトが生成しても吸着に析出した金属コバルトが制御し、超微粒子金属コバルトと混合する為、高純度の超微粒子金属コバルト分散体を得る事は容易ではない。

#### (ニ) 問題点を解決するための手段

本発明者等はかかる欠点を改良すべく鋭意努力した結果、驚くべき事に有機溶媒中でコバルトカルボニル化合物の熱分解反応を行うに際して、反応器材質として表面に活性基のない不溶性材質の脱溶媒、容器等を使用する事により生成超微粒子金属コバルト中に吸着析出金属コバルトを含まず、且つ超微粒子金属コバルト表面にコバルト酸化物層及び有機高分子化合物の吸着層が存在しない高純度の超微粒子金属コバルト分散体の製造法

を見出し本発明を完成した。

本発明に於いて使用されるコバルトカルボニル化合物としては、ヘトリドテトラカルボニルコバルト $\text{HCo(CO)}$ 、オクタカルボニルコバルト $\text{Co}_8(\text{CO})$ 、デカカルボニルコバルト $\text{Co}_{10}(\text{CO})$ 、等が挙げられ単独で使用しても良く、混合して使用しても良い。

本発明に使用される有機溶媒は、オクタン、ノナン、デカン、オクタン、ノナン、デセン等の低級脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、メシタレン、エチルベンゼン、テトラリン等の低級アルキルベンゼン、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール等の置換又は無置換低級脂肪族及びアラルキル第1級アルコール、ブチルエーテル、アニソール等の低級脂肪族及び芳香族エーテル、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等の低級脂肪族及び脂環式ケトン、酢酸アロ

ビル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル等の酢酸エステル及びタクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の上記有機溶媒のハロゲン置換体の1種又は2種以上から選ばれる。

第2級アルコールは超微粒子金属コバルトにより脱水素反応をうける為、好ましくない。

本発明に使用される反応器材質は、四氯化エチレン樹脂、三氯化エチレン樹脂、四氯化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、四氯化エチレン・六氯化プロピレン共重合樹脂、四氯化エチレン・エチレン共重合樹脂、三氯化エチレン・エチレン共重合樹脂等の連続使用可能温度が100℃で以上で活性の低い樹脂又はこれら樹脂によるライニング材料及びアルミウム、ステンレス、銅等の1種又は2種以上から選ばれる。

超微粒子金属コバルト分散体の製造に於ける仕込組成は、コバルトカルボニル化合物の金属コバルト換算1重量部当たり、有機溶媒5〜1000重量部である。

コバルトカルボニル化合物の熱分解方法は不活性な材質よりなる反応槽、コンデンサー、不活性ガス導入口の付いた反応容器に所定量のコバルトカルボニル化合物及び有機溶媒を仕込んだ後、アルゴン、窒素等の不活性ガスで反応容器内を置換後暴風し、コバルトカルボニル化合物の熱分解反応を行う。反応温度は一般に $110 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $110^\circ\text{C}$ でより低いと反応が遅く実用的でない。従って、沸点が $110^\circ\text{C}$ より低い有機溶媒を使用する場合には熱分解反応を加圧下で行う必要がある。

反応は一酸化炭素の発生が認められなくなるまで行えば良い。

尚、上述した方法の他にコバルトカルボニル化合物と金属を反応容器に添加せずに、コバルトカルボニル化合物溶液或いはスラリーを加熱された有機溶媒中に添加して熱分解する方法を採用する事も出来る。

本発明の方法により得られる超微粒子金属コバルトは有機溶媒中に沈降又は一部分散しており、

真摯する事により容易に均一な分散状態とする事が出来る。

超微粒子金属コバルト分散体中の超微粒子金属コバルトの平均粒子径は、有機溶媒の種類及び熱分解条件により異なるが、同一溶媒の場合熱分解温度が高い程粒子径が小さくなる傾向にあり、一般に $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ の範囲にある。

#### (一) 実施例

##### 実施例 1

四氯化エチレン抽出装置、コンデンサー、ガス導入口の付いた内容積 $1 \text{ l}$ の四氯化エチレン抽出装置反応容器にオクタカルボニルコバルト $\text{Co}_8(\text{CO})_{12}$   $5.8 \text{ g}$ 、トルエン $500 \text{ g}$ を仕込み、反応容器内を窒素ガスで置換後暴風し、微粒子で濃液（反応温度 $110^\circ\text{C}$ ）を行った。一酸化炭素の発生が認められなくなった時点（反応時間 $5 \text{ hr}$ ）で反応を終了し、除余した。得られた超微粒子金属コバルト分散体中の超微粒子金属コバルトの透過型電子顕微鏡で求めた平均粒子径（以下の実施例も同一）は $1400 \text{ \AA}$

であった。実施例 1 の透過型電子顕微鏡写真を図 1 に示す（倍率は $5$ 万倍）。

##### 実施例 2 ～ 7

表 1 に示した条件の他は、実施例 1 と同様に反応を行い超微粒子金属コバルト分散体を製造した。得られた超微粒子金属コバルト分散体中の超微粒子金属コバルトの平均粒子径を表 1 に示した。又、実施例 2、3、4 に対応する透過型電子顕微鏡写真を各々図 2、3、4 に示す（倍率は $5$ 万倍）。比較例 1 ～ 7

反応容器としてガラス製反応容器を使用し、表 1 に示した条件の他は実施例 1 と同様に反応を行い超微粒子金属コバルト分散体を製造した。

比較例 1 ～ 7 の全てにおいて、ガラス製反応容器内壁に金属コバルトが鏡状に析出し、割れた金属コバルトが混入し高純度の超微粒子金属コバルトを得る事は出来なかった。

##### 実施例 8

ステンレス製反応槽、コンデンサー、ガス導入口の付いた内容積 $1 \text{ l}$ のステンレス製反応容器に

表 1 \*

	有機溶媒	反応温度	反応時間	平均粒子径
実施例 1	トルエン	110℃	5 Hr	1400 Å
2	混合キシレン	140	4	700
3	n-ブタノール	117	5	800
4	酢酸 n-ブチル	126	5	500
5	ノネン-1	147	4	1200
6	ジブチルエーテル	142	4	800
7	メチルイソブチルケトン	117	5	800
比較例 1	トルエン	110	5	-
2	混合キシレン	140℃	4	-
3	n-ブタノール	117	5	-
4	酢酸 n-ブチル	126	5	-
5	ノネン-1	147	4	-
6	ジブチルエーテル	142	4	-
7	メチルイソブチルケトン	117	5	-

\* 反応条件、ジコバルトオクタカルボニル $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  5.8 g、有機溶媒 500 g を使用。

オクタカルボニルジコバルト $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  5.8 g、キシレン 500 g を仕込み、反応容器内を真空ガスで置換後昇温し、減圧下で反応（反応温度 140℃）を行った。一酸化炭素の発生が認められなくなった時点（反応時間 4 Hr）で反応を終了し、放冷した。ステンレス製反応容器内壁に金属コバルトが凝状に析出する事もなく、透過型電子顕微鏡の観察より得られた超微粒子金属コバルト分散体の超微粒子金属コバルトの平均粒子径は 100 Å であった。

#### (ト) 発熱の効果

反応機材質として炭素に腐食性を持たない不活性な材質の反応容器等を使用する事により、凝状析出金属コバルトを含まない高純度の超微粒子金属コバルト分散体を得る事が出来、且つ微粒子金属コバルト表面にコバルト酸化物層及び有機高分子化合物の吸着層のない高活性超微粒子金属コバルト分散体を得る事が出来る。

又、超微粒子金属コバルト分散体に分子量 4000 以下のノニオン、同性、陰イオン等の界面活

性剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、アミン類、醇類、大分子、界面活性剤等の添加剤を添加し超微粒子金属コバルト分散体の分散性を改善する事が出来る。

本発明の超微粒子金属コバルト分散体は、一旦製造してから使用した有機溶媒を交換する事も可能である。

更に、超微粒子金属コバルト分散体より適量な手段で有機溶媒を除き高純度の超微粒子金属コバルトを製造する事も可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

図 1、図 2、図 3、図 4 は各々実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4 に於ける超微粒子金属コバルト分散体の透過型電子顕微鏡写真（倍率 5 万倍）である。

